

527, 959

Rec'd PCT 15 MAR 2005

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
22. April 2004 (22.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/033405 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 43/11, C11D 1/722
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/004330
- (22) Internationales Anmeldedatum:
25. April 2003 (25.04.2003)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
102 43 365.8 18. September 2002 (18.09.2002) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WULFF, Christian [DE/DE]; Alfred-Delp-Str. 7, 68163 Mannheim (DE). BALDENIUS, Kai-Uwe [DE/DE]; Sperlinggasse 1, 67063 Ludwigshafen (DE). SCHOLTISSEK, Martin [DE/DE]; Cuiserystr. 1A, 67157 Wachenheim (DE). STÖSSER, Michael [DE/DE]; Ulmenweg 9, 67141 Neuhofen (DE). WAGNER, Norbert [DE/DE]; Frankenstrasse 6, 67112 Mutterstadt (DE). BOHRES, Edward [DE/DE]; Q1, 19, 68161 Mannheim (DE).
- (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2004/033405 A1

(54) Title: ALKOXYLATES EXHIBITING LOW RESIDUAL ALCOHOL CONTENT

(54) Bezeichnung: ALKOXYLATE MIT NIEDRIGEM RESTALKOHOL-GEHALT

(57) Abstract: The invention concerns compositions comprising at least one alkoxyrate of general formula $RO(A)_n(B)_mH$, a method for producing same, in particular in the presence of double metal cyanide compounds which act as catalysts, as well as their use as emulsifiers, foam adjusting or wetting agents for hard surfaces. The invention also concerns the use of said compositions in detergents and surfactant formulations.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen mindestens enthaltend ein Alkoxyrat der allgemeinen Formel $RO(A)_n(B)_mH$, Verfahren zur Herstellung derartiger Zusammensetzungen, insbesondere in Gegenwart von Doppelmetallcyanid-Verbindungen als Katalysator, sowie deren Verwendung als Emulgator, Schaumregulierer oder als Netzmittel für harte Oberflächen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung derartiger Zusammensetzungen in Waschmitteln und Tensidformulierungen.

Alkoxylate mit niedrigem Restalkohol-Gehalt

5

Die vorliegende Erfindung betrifft Zusammensetzungen, mindestens enthaltend ein Alkoxyolat der allgemeinen Formel $RO(A)_n(B)_mH$, Verfahren zur Herstellung derartiger Zusammensetzungen, insbesondere in Gegenwart von Doppelmetallcyanid-Verbindungen als Katalysator, sowie deren Verwendung als Emulgator, Schaumregulierer oder als
10 Netzmittel für harte Oberflächen. Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung derartiger Zusammensetzungen in Waschmitteln und Tensidformulierungen.

15 Verfahren zur Alkoxylierung von aliphatischen Alkoholen sowie die erhaltenen Alkoxylate sind prinzipiell aus dem Stand der Technik bekannt. In der WO 01/04183 wird beispielsweise ein Verfahren zur Ethoxylierung von hydroxyfunktionellen Starterverbindungen beschrieben, das in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator durchgeführt wird.

20

Alkoxylate von aliphatischen Alkoholen werden in großem Umfang als Tenside, Emulgatoren oder Schaumdämpfer eingesetzt. Die Benetzungs- und Emulgatoreigenschaften hängen dabei stark von der Art des Alkohols und der Art und Menge der Alkoxid-Addukte ab.

25

WO 94/11331 betrifft die Verwendung von Alkoxylaten von 2-Propylheptanol in Detergenzzusammensetzungen zur Entfettung harter Oberflächen. Die Alkoxylate weisen 2 bis 16 Alkylenoxid-Gruppen auf. Vorzugsweise liegt der überwiegende Teil der Alkylenoxid-Gruppen in Form von Ethylenoxid vor. Gemäß der Beispiele werden
30 ausschließlich ethoxylierte Alkohole eingesetzt. Es ist ferner beschrieben, dass die Alkohole zunächst mit Ethylenoxid und sodann mit Propylenoxid umgesetzt werden können. Für derartige Alkoxylate sind jedoch keine Beispiele oder Eigenschaften

angegeben. Es wird ausgeführt, dass die beschriebenen Alkoxylate eine gute Detergenz- und Benetzungswirkung zeigen, verbunden mit einem geringen Schäumen. Zudem wird angegeben, dass die Alkoxylate einen erwünschten Verdickungseffekt in Formulierungen haben.

5

WO 94/11330 betrifft Alkoxylate von 2-Propylheptanol und deren Verwendung. In den Alkoxylaten liegt 2-Propylheptanol, zunächst mit 1 bis 6 mol Propylenoxid und sodann mit 1 bis 10 mol Ethylenoxid umgesetzt, vor. Gemäß den Beispielen wird ein zunächst mit 4 mol Propylenoxid und sodann mit 6 mol Ethylenoxid umgesetztes 2-Propylheptanol
10 eingesetzt. Es wird angegeben, dass die Alkylenoxidaddukte ein verbessertes Verhältnis von Schaumverhalten zu Detergenzwirkung zeigen. Ferner ist angegeben, dass die Alkoxylate ein gutes Benetzungsverhalten zeigen. Sie werden in Detergenzzusammensetzungen zur Reinigung von Textilmaterialien eingesetzt.

15 US 2,508,036 betrifft die Verwendung von 2-n-Propylheptanoethoxylaten, die 5 bis 15 mol Ethylenoxid enthalten, als Netzmittel in wässrigen Lösungen. Es ist beschrieben, dass die Produkte als Tenside in Waschmitteln eingesetzt werden können.

Die DE-A-102 18 754 sowie die DE-A-102 18 753 betreffen die Verwendung von C₁₀-
20 Alkanolalkoxylat-Gemischen, insbesondere Alkanolethoxylat-Gemische, derartige C₁₀-Alkanolalkoxylat-Gemische und Verfahren zu ihrer Herstellung. Die DE-A-102 18 752 beschreibt ebenfalls Alkoxylat-Gemische und diese enthaltende Waschmittel wie auch Verfahren zur Herstellung der Alkoxylat-Gemische und die Verwendung des Waschmittels zum Waschen oder Reinigen von Textilien.

25

Insbesondere bei der Ethoxylierung von Alkoholen tritt das Problem auf, dass die Alkohole nicht vollständig abreagieren. Dies führt zu einem hohen Gehalt an Restalkohol in den erhaltenen Alkoxylierungsprodukten. Die Vermeidung von größeren Mengen an im Produkt vorliegendem Restalkohol ist insbesondere aus Geruchsgründen vorteilhaft. Die
30 erfindungsgemäß eingesetzten Alkohol-Gemische haben in der Regel einen Eigengeruch, der durch die vollständige Alkoxylierung weitestgehend unterdrückt werden kann. Nach üblichen Verfahren erhaltene Alkoxylate weisen oftmals einen Eigengeruch auf, der für

viele Anwendungen störend ist. Weiterhin sind eine verbesserte Netzung auf harten Oberflächen, verbessertes Emulgierverhalten und eine niedrigere CMC (Critical Micell Concentration) wünschenswert.

- 5 Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, Zusammensetzungen bereitzustellen, die wenig Restalkohol aufweisen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch Zusammensetzungen, mindestens enthaltend ein Alkoxylat der allgemeinen Formel I:

10



in der

- R ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 6 bis 19 oder 18 C-Atomen ist,
- A Propylenoxy ist,
- 15 - B Ethylenoxy oder ein Gemisch aus Ethylenoxy und Propylenoxy ist,
- n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n \leq 5$ ist,
- m eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < m \leq 20$ ist,

20 wobei wenn R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ ist, n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n < 1$ ist,

mit der Maßgabe, dass für R Isomerengemische eines Alkylrests der allgemeinen Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ aus

- 25 70 bis 99 Gew.-% eines Rests R1, in dem C_5H_{11} die Bedeutung n- C_5H_{11} hat und
1 bis 30 Gew.-% eines Rests R2, in dem C_5H_{11} die Bedeutung
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ und/oder $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ hat,
ausgenommen sind.

30 In der allgemeinen Formel I bezeichnen n und m einen mittleren Wert, der sich als Durchschnitt über alle Moleküle ergibt. Daher können n und m auch von ganzzahligen Werten abweichen.

Propylenoxy steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung für $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ oder $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$. Ethylenoxy steht für $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$.

5 In dem in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen mindestens enthaltenen Alkoxyolat der allgemeinen Formel I ist an den Rest RO Propylenoxid ringöffnend gebunden. n gibt die Anzahl der Propylenoxidgruppen an und ist eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n \leq 5$, beispielsweise $0 < n \leq 2$, bevorzugt $0 < n \leq 1,5$, besonders bevorzugt $0 < n \leq 1,2$, insbesondere $0 < n < 1$. Wenn R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ ist, ist n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n < 1$.

10

An die Propylenoxidgruppe ist Ethylenoxid oder ein Gemisch aus Ethylenoxid und Propylenoxid gebunden. m steht für die Anzahl der Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxidgruppen und ist eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < m \leq 20$, bevorzugt $1 \leq m \leq 18$, insbesondere $2 \leq m \leq 14$, beispielsweise $2,5 \leq m \leq 14$ oder $3 \leq m \leq 8$.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung daher Zusammensetzungen, wobei m eine ganze oder gebrochene Zahl von 2 bis 14 ist.

20 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen weisen einen niedrigen Gehalt an Restalkohol auf. Überraschend ist, dass der Restalkoholgehalt bei den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die eine definierte Menge Propylenoxid und anschließend Ethylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid aufweisen, niedriger ist, als theoretisch zu erwarten wäre. Aus Restalkoholgehalten von Produkten, die nur Propylenoxid oder nur Ethylenoxid enthalten, kann ein Erwartungswert ermittelt werden, der höher ist als der
25 tatsächlich für die erfindungsgemäßen Copolymerisate bestimmte Restalkoholgehalt.

Die in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen Alkoxylate erfordern zum Absenken des Restalkohol-Gehaltes nur einen direkt an den Alkohol gebundenen Propylenoxid(PO)-Block von sehr kurzer Länge. Dies ist insbesondere deshalb sehr
30 vorteilhaft, weil die biologische Abbaubarkeit des Produktes bei Verlängerung des PO-Blocks sinkt. Derartige Alkoxylate ermöglichen somit maximale Freiheitsgrade bei der Wahl der Länge des PO-Blockes, wobei die Länge nach unten durch den steigenden

Restalkoholgehalt und nach oben durch die Verschlechterung der biologischen Abbaubarkeit begrenzt ist. Dies ist besonders dann vorteilhaft, wenn auf den PO-Block nur ein kurzer Ethylenoxid-Block folgt.

5 In den in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthaltenen Alkoxyaten können an den Alkoholrest anschließend zunächst Propylenoxy-Einheiten und daran anschließend Ethylenoxy-Einheiten vorliegen. Haben n und m einen Wert von mehr als 1, so liegen die entsprechenden Alkoxyreste vorzugsweise in Blockform vor. Bei der Alkoxylierung von Alkanolen wird im Allgemeinen eine Verteilung des Alkoxyierungsgrades erhalten, die in
10 gewissem Umfang durch Einsatz unterschiedlicher Alkoxylierungskatalysatoren eingestellt werden kann. Durch die Auswahl geeigneter Mengen der Gruppen A und B kann das Eigenschaftsspektrum der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen je nach praktischen Erfordernissen angepasst werden. Besonders bevorzugt wird zunächst mit Propylenoxid und anschließend mit Ethylenoxid umgesetzt.

15

In einer vorteilhaften Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Zusammensetzungen, in denen B Ethylenoxy ist.

Der Alkylrest R ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung ein linearer oder einfach oder
20 mehrfach verzweigter Alkylrest mit 6 bis 19 oder 18 C-Atomen, ausgenommen Isomerengemische eines Alkylrests der allgemeinen Summenformel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2$ -aus

70 bis 99 Gew.-% eines Rests R1, in dem C_5H_{11} die Bedeutung n- C_5H_{11} hat und
1 bis 30 Gew.-% eines Rests R2, in dem C_5H_{11} die Bedeutung
25 $C_2H_5CH(CH_3)CH_2$ und/oder $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2$ hat.

Geeignete Alkohole, die verzweigt sind, weisen die Hydroxylgruppe z. B. in 2-, 3-, 4-Position usw. auf. Der Alkylrest kann linear oder nochmals verzweigt sein und z. B. Methyl- oder Ethylsubstituenten tragen.

30

Beispiele geeigneter Alkohole sind

2-Decanol, 2-Dodecanol, 2-Tetradecanol, 2-Hexadecanol, jeweils zugänglich durch Addition von Wasser an α -Olefine, (6-Ethyl)-2-nonaol, erhältlich durch Umsetzung von 2-Ethylhexanol mit Aceton und anschließende Hydrierung, (7-Ethyl)-3-decanol bzw. (3-Methyl-6-ethyl)-2-nonanol, erhältlich durch Umsetzung von 2-Ethylhexanol mit Methylethylketon und anschließende Hydrierung, 2-Hexadecanol bzw. 2-Octadecanol, 5 erhältlich durch Umsetzung von C_{13}/C_{15} -Aldehyd mit Aceton, 3-Nonadecanol bzw. (3-Methyl)-2-octadecanol, (3-Methyl)-2-hexadecanol, 3-Heptadecanol, erhältlich durch Umsetzung von C_{13}/C_{15} -Aldehyd mit Methylethylketon. Die Umsetzungsprodukte auf Basis von C_{13}/C_{15} -Aldehyd sind im technischen Gemisch zu etwa 40 – 50% in alpha-10 Position verzweigt.

Beispiele weiterer geeigneter Alkohole sind lineare C_{12-14} -Alkane mit einer Hydroxylgruppe in einer nicht endständigen Position entlang der Kette bzw. Gemische davon (z. B. Softanol®-Alkohole von Nippen Shokubai oder Tergitol®-Alkohole von Dow.

15

Insbesondere ist R ein Alkylrest mit 8 bis 15 C-Atomen, bevorzugt 10 bis 15 C-Atomen wie beispielsweise Propylheptyl.

20

Erfindungsgemäß geeignete Alkylreste R leiten sich beispielsweise von den Alkoholen Octanol, 2-Ethylhexanol, Nonanol, Dekanol, Undekanol, Dodekanol, Tridekanol, Tetradekanol, Pentadekanol, iso-Octanol, iso-Nonanol, iso-Dekanol, iso-Undekanol, iso-Dodekanol, 2-Butyloctanol, iso-Tridekanol, iso-Tetradekanol, iso-Pentadekanol, bevorzugt iso-Dekanol, 2-Propylheptanol, Tridekanol, iso-Tridekanol oder von Gemischen aus C_{13} -bis C_{15} -Alkoholen ab.

25

Eine bevorzugte Ausführungsform betrifft die vorliegenden Zusammensetzungen, wobei R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $C_5H_{11}CH(C_3H_7)CH_2$ - ist.

30

Beispielsweise kann es sich bei den erfindungsgemäß als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen um Guerbet-Alkohole handeln, insbesondere Ethylhexanol, Propylheptanol, Butyloctanol. Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch in einer besonders

bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren, wobei die Starterverbindung ein Guerbet-Alkohol ist.

Bei den als Starterverbindung eingesetzten Alkoholen kann es sich erfindungsgemäß auch
5 um Gemische verschiedener Isomere handeln.

Weiterhin sind auch sekundäre Alkohole oder Gemische geeignet. Diese können beispielsweise erhältlich sein durch die Addition von Ketonen an Aldehyde mit nachfolgender Hydrierung wie in der DE-A-100 35 617 beschrieben. Bevorzugt sind dabei
10 Methylketone wie Aceton, Methylethylketon oder Methylisobutylketon. Geeignet sind auch Paraffin-Oxidationsprodukte, die zum Beispiel durch Bashkirov-Oxidation entstehen. Hier sind Produkte aus C₁₁- bis C₁₆-Paraffin-Gemischen, besonders Produkte aus C₁₂₋₁₄-Paraffin-Gemischen, bevorzugt. Geeignete Alkohole sind auch z. B. sekundäre Alkohole, die man durch Addition von Wasser an Olefine oder durch radikalische oder sonstige
15 Oxidation von Olefinen erhält.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können beispielsweise Doppelmetallcyanid-Verbindungen als Katalysator eingesetzt werden. Die so erhaltenen erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können einen Restmetallgehalt von größer als 0
20 und weniger als 50 ppm Zink (d.h. mg Metall pro kg Produkt), insbesondere größer als 0 und weniger als 25 ppm Zink oder bevorzugt größer als 0 und weniger als 15 ppm Zink und größer als 0 und weniger als 25 ppm Cobalt, insbesondere größer als 0 und weniger als 15 ppm Cobalt oder bevorzugt größer als 0 und weniger als 7 ppm Cobalt aufweisen.

25 Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer weiteren Ausführungsform Zusammensetzungen, deren Gehalt an Zink größer als 0 und kleiner oder gleich 15 ppm ist oder deren Gehalt an Cobalt größer als 0 und kleiner oder gleich 7 ppm ist oder deren Gehalt an Zink größer als 0 und kleiner oder gleich 15 ppm und deren Gehalt an Cobalt größer als 0 und kleiner oder gleich 7 ppm ist.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzungen durch Umsetzung mindestens eines Alkohols ROH mit Propylenoxid und Ethylenoxid unter Alkoxylierungsbedingungen.

- 5 Durch die erfindungsgemäß bevorzugt zunächst durchgeführte Propoxylierung und erst nachfolgende Ethoxylierung kann der Gehalt an Restalkohol in den Alkoxyaten vermindert werden, da Propylenoxid gleichmäßiger an die Alkoholkomponente addiert wird. Im Unterschied dazu reagiert Ethylenoxid vorzugsweise mit Ethoxyaten, so dass bei einer anfänglichen Verwendung von Ethylenoxid zur Umsetzung mit den Alkanolen
- 10 sowohl eine breite Homologenverteilung als auch ein hoher Gehalt an Restalkohol resultieren. Die Vermeidung von größeren Mengen an im Produkt vorliegendem Restalkohol ist insbesondere aus Geruchsgründen vorteilhaft.

- Überraschenderweise wurde gefunden, dass dieser Effekt bereits bei der Verwendung von
- 15 geringen Mengen an Propylenoxid auftritt, also erfindungsgemäß weniger als 1,5 Äquivalente, bezogen auf den eingesetzten Alkohol, insbesondere weniger als 1,2 Äquivalente, besonders bevorzugt weniger als 1 Äquivalent.

- Die Additionsreaktion wird bei Temperaturen von etwa 90 bis 240°C, vorzugsweise von
- 20 110 bis 190°C, im geschlossenen Gefäß ausgeführt. Das Alkylenoxid oder die Mischung verschiedener Alkylenoxide wird der Mischung aus erfindungsgemäßen Alkanolgemisch und Katalysator unter dem bei der gewählten Reaktionstemperatur herrschenden Dampfdruck des Alkylenoxidgemisches oder einem höheren Druck zugeführt. Gewünschtenfalls kann das Alkylenoxid mit einem Inertgas (beispielsweise Edelgase,
- 25 Stickstoff, CO₂) bis zu 99,9% verdünnt werden. Dadurch wird insbesondere im Fall des Ethylenoxids eine zusätzliche Sicherheit gegen den Gasphasenzerfall dieses Alkylenoxids gegeben, wobei bei dieser Ausführungsform auch ein weiteres Alkylenoxid, beispielweise Propylenoxid, als Inertgas im Sinne der Erfindung verwendet werden kann.

30

Geeignete Alkoxylierungsbedingungen sind vorstehend und in Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH

Stuttgart 1984 beschrieben. In der Regel wird die Alkoxylierung in Gegenwart basischer Katalysatoren wie KOH in Substanz durchgeführt. Die Alkoxylierung kann jedoch auch unter Mitverwendung eines Lösungsmittels durchgeführt werden.

5 Erfindungsgemäß werden die Alkohole zunächst mit einer geeigneten Menge an Propylenoxid und sodann mit einer geeigneten Menge an Ethylenoxid umgesetzt. Dabei wird eine Polymerisation des Alkylenoxids in Gang gesetzt, bei der es zwangsläufig zu einer statistischen Verteilung von Homologen kommt, deren Mittelwert vorliegend mit n und m angegeben wird.

10

Die Länge der Polyetherketten ($n + m$) schwankt innerhalb des Reaktionsprodukts statistisch um einen Mittelwert, der sich im Wesentlichen aus der Zusatzmenge und den stöchiometrischen Werten ergibt. Je nach eingesetztem Katalysator erhält man unterschiedliche Molekulargewichtsverteilungen. Produkte mit einer engen

15 Molekulargewichtsverteilung weisen beispielsweise häufig eine gute Löslichkeit auf.

Beispielsweise wird die Alkoxylierung durch starke Basen katalysiert, die zweckmäßigerweise in Form eines Alkalialkoholats, Alkalihydroxids, Erdalkalioxids oder Erdalkalihydroxids, in der Regel in einer Menge von 0,01 bis 1 Gew.-% bezogen auf die
20 Menge des Alkanols R^2-OH , zugesetzt werden, (vergl. G. Gee et al., J. Chem. Soc. (1961), S. 1345; B. Wojtech, Makromol. Chem. 66, (1966), S. 180).

Auch eine saure Katalyse der Additionsreaktion ist möglich. Neben Bronstedsäuren eignen sich auch Lewissäuren wie zum Beispiel $AlCl_3$ oder BF_3 Dietherat, BF_3 , $BF_3 \times H_3PO_4$,
25 $SbCl_4 \times 2 H_2O$, Hydrotalcit (Vgl. P.H. Plesch, The Chemistry of Cationic Polymerization, Pergamon Press, New York (1963)). Geeignet als Katalysator sind auch Doppelmetallcyanid (DMC) Verbindungen.

In einer Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren in Gegenwart
30 einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator durchgeführt. Daher betrifft die vorliegende Erfindung in einer bevorzugten Ausführungsform ein Verfahren zur

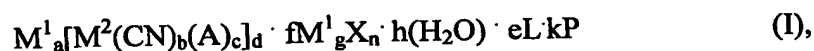
Herstellung von Zusammensetzungen, wobei die Alkoxylierung in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung (DMC-Verbindung) als Katalysator erfolgt.

Als DMC-Verbindung können prinzipiell alle dem Fachmann bekannten geeigneten

5 Verbindungen verwendet werden.

Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen sind beispielsweise in der WO 99/16775 und der DE-A-101 17 273 beschrieben. Insbesondere sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindung der allgemeinen Formel I als Katalysator geeignet:

10



in der

15

- M^1 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Mo^{4+} , Mo^{6+} , Al^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Sr^{2+} , W^{4+} , W^{6+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pd^{2+} , Pt^{2+} , V^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Eu^{3+} , Ti^{3+} , Ti^{4+} , Ag^+ , Rh^{2+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ru^{3+} ist,

20

- M^2 mindestens ein Metallion, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , V^{4+} , V^{5+} , Cr^{2+} , Cr^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{2+} , Ir^{3+} ist,

25

- A und X unabhängig voneinander ein Anion, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Halogenid, Hydroxid, Sulfat, Carbonat, Cyanid, Thiocyanat, Isocyanat, Cyanat, Carboxylat, Oxalat, Nitrat, Nitrosyl, Hydrogensulfat, Phosphat, Dihydrogenphosphat, Hydrogenphosphat oder Hydrogencarbonat sind,

30

- L ein mit Wasser mischbarer Ligand ist, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Ethern, Polyethern, Estern, Polyestern, Polycarbonat, Harnstoffen, Amiden, primären, sekundären und

tertiären Aminen, Liganden mit Pyridin-Stickstoff, Nitrilen, Sulfiden, Phosphiden, Phosphiten, Phosphanen, Phosphonaten und Phosphaten,

- k eine gebrochene oder ganze Zahl größer oder gleich Null ist, und
- P ein organischer Zusatzstoff ist,
- a, b, c, d, g und n so ausgewählt sind, dass die Elektroneutralität der Verbindung (I) gewährleistet ist, wobei $c = 0$ sein kann,
- e die Anzahl der Ligandenmoleküle eine gebrochenen oder ganze Zahl größer 0 oder 0 ist,
- f und h unabhängig voneinander eine gebrochene oder ganze Zahl größer 0 oder 0 sind.

Als organische Zusatzstoffe P sind zu nennen: Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polyalkylenglykolsorbitanester, Polyalkylenglykolycidylether, Polyacrylamid, Poly(acrylamid-co-acrylsäure), Polyacrylsäure, Poly(acrylamid-co-maleinsäure), Polyacrylnitril, Polyalkylacrylate, Polyalkylmethacrylate, Polyvinylmethylether, Polyvinylethylether, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Poly-N-vinylpyrrolidon, Poly(N-vinylpyrrolidon-co-acrylsäure), Polyvinylmethylketon, Poly(4-vinylphenol), Poly(acrylsäure-co-styrol), Oxazolinpolymere, Polyalkylenimine, Maleinsäure- und Maleinsäureanhydridcopolymere, Hydroxyethylcellulose, Polyacetate, ionische oberflächen- und grenzflächenaktive Verbindungen, Gallensäure oder deren Salze, Ester oder Amide, Carbonsäureester mehrwertiger Alkohole und Glycoside.

Diese Katalysatoren können kristallin oder amorph sein. Für den Fall, dass k gleich null ist, sind kristalline Doppelmetallcyanid-Verbindungen bevorzugt. Im Fall, dass k größer null ist, sind sowohl kristalline, teilkristalline, als auch substantiell amorphe Katalysatoren bevorzugt.

Von den modifizierten Katalysatoren gibt es verschiedene bevorzugte Ausführungsformen. Eine bevorzugte Ausführungsform sind Katalysatoren der Formel (I), bei denen k größer null ist. Der bevorzugte Katalysator enthält dann mindestens eine Doppelmetallcyanid-Verbindung, mindestens einen organischen Liganden und mindestens einen organischen Zusatzstoff P.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform ist k gleich null, optional ist e auch gleich null und X ist ausschließlich ein Carboxylat, bevorzugt Formiat, Acetat und Propionat. Derartige Katalysatoren sind in der WO 99/16775 beschrieben. Bei dieser Ausführungsform sind kristalline Doppelmetallcyanid-Katalysatoren bevorzugt. Ferner bevorzugt sind Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, wie in der WO 00/74845 beschrieben, die kristallin und plättchenförmig sind.

Die Herstellung der modifizierten Katalysatoren erfolgt durch Vereinigung einer Metallsalz-Lösung mit einer Cyanometallat-Lösung, die optional sowohl einen organischen Liganden L als auch einen organischen Zusatzstoff P enthalten können. Anschließend werden der organische Ligand und optional der organische Zusatzstoff zugegeben. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Katalysatorherstellung wird zunächst eine inaktive Doppelmetallcyanid-Phase hergestellt und diese anschließend durch Umkristallisation in eine aktive Doppelmetallcyanidphase überführt, wie in der PCT/EP01/01893 beschrieben.

Bei einer anderen bevorzugten Ausführungsform der Katalysatoren sind f , e und k ungleich Null. Dabei handelt es sich um Doppelmetallcyanid-Katalysatoren, die einen mit Wasser mischbaren organischen Ligand (im allgemeinen in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.%) und einen organischen Zusatzstoff (im allgemeinen in Mengen von 5 bis 80 Gew.%) enthalten wie in der WO 98/06312 beschrieben. Die Katalysatoren können entweder unter starkem Rühren (24000U/Min mit Turrax) oder unter Rühren hergestellt werden wie in der US 5,158,922 beschrieben.

Insbesondere als Katalysator geeignet sind für die Alkoxylierung Doppelmetallcyanid-Verbindungen, die Zink, Kobalt oder Eisen oder zwei davon enthalten. Besonders geeignet ist beispielsweise Berliner Blau.

- 5 Bevorzugt werden kristalline DMC-Verbindungen eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine kristalline DMC-Verbindung vom Zn-Co-Typ als Katalysator verwendet, der als weitere Metallsalzkomponente Zinkacetat enthält. Derartige Verbindungen kristallisieren in monokliner Struktur und weisen einen plättchenförmigen Habitus auf. Derartige Verbindungen werden beispielsweise in der WO 00/74845 oder der
10 PCT/EP01/01893 beschrieben.

- Als Katalysator geeignete DMC-Verbindungen können prinzipiell auf alle dem Fachmann bekannten Arten hergestellt werden. Beispielsweise können die DMC-Verbindungen durch direkte Fällung, „incipient wetness“-Methode, durch Herstellung einer Precursor-Phase
15 und anschließende Umkristallisation hergestellt werden.

- Die DMC-Verbindungen können als Pulver, Paste oder Suspension eingesetzt werden oder zu einem Formkörper verformt werden, in Formkörpern, Schäume oder ähnliches eingebracht werden oder auf Formkörper, Schäume oder ähnliches aufgebracht werden.

- 20 Die zur Alkoxylierung eingesetzte Katalysator-Konzentration bezogen auf das Endmengengerüst ist typischerweise kleiner als 2000 ppm (d.h. mg Katalysator pro kg Produkt), bevorzugt kleiner als 1000 ppm, insbesondere kleiner als 500 ppm, besonders bevorzugt kleiner als 100 ppm, beispielsweise kleiner als 50 ppm oder 35 ppm,
25 insbesondere bevorzugt kleiner als 25 ppm.

- Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeigen eine gute Netzung auf harten Oberflächen. Das vorteilhafte Netzungsverhalten der erfindungsgemäßen Gemische kann beispielsweise durch Messungen des Kontaktwinkels auf Glas, Polyethylenoxid oder Stahl
30 ermittelt werden.

Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung oder einer nach einem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Zusammensetzung als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen, insbesondere die Verwendung in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur
5 Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation oder Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen.

10

Aus dem verbesserten Netzungsverhalten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen folgt eine bessere Performance bei insbesondere schnellen Reinigungsprozessen. Dies ist insofern überraschend, da durch die Kettenverlängerung des Ausgangsalkohols üblicherweise die dynamischen und netzenden Eigenschaften vermindert werden. Mit den
15 erfindungsgemäßen Zusammensetzungen kann damit die Benetzungsgeschwindigkeit von wässrigen Formulierungen erhöht werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können damit auch als Solubilisatoren eingesetzt werden, die insbesondere das Netzvermögen von Netzhilfsmitteln auch in verdünnten Systemen nicht negativ, sondern positiv beeinflussen. Sie können zur Erhöhung der Löslichkeit von Netzhilfsmitteln in
20 wässrigen Formulierungen eingesetzt werden, die nicht-ionische Tenside enthalten. Sie dienen insbesondere zur Erhöhung der Benetzungsgeschwindigkeit in wässrigen Netzmitteln.

Ferner dienen die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Verminderung der
25 Grenzflächenspannung, beispielsweise in wässrigen Tensidformulierungen. Die verminderte Grenzflächenspannung kann beispielsweise durch die Pendant-Drop-Methode bestimmt werden. Hieraus ergibt sich auch eine bessere Wirkung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als Emulgator oder Co-Emulgator. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können auch zur Verminderung der Grenzflächenspannung bei
30 kurzen Zeiten von üblicherweise unter einer Sekunde bzw. zur Beschleunigung der Einstellung der Grenzflächenspannung in wässrigen Tensidformulierungen eingesetzt werden.

Nachstehend werden bevorzugte Einsatzgebiete der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen näher beschrieben.

5 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen werden vorzugsweise in den folgenden Bereichen eingesetzt:

- Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen: Geeignete Tensidformulierungen, die mit den erfindungsgemäßen Alkoxylaten additiviert werden können, sind beispielsweise in Formulating Detergents and Personal Care Products von Louis Ho Tan Tai, AOCS Press, 2000 beschrieben.

10 Sie enthalten beispielsweise als weitere Komponenten Seife, anionische Tenside wie LAS oder Paraffinsulfonate oder FAS oder FAES, Säure wie Phosphorsäure, Amidosulfonsäure, Zitronensäure, Milchsäure, Essigsäure, andere organische und anorganische Säuren, Lösungsmittel wie Ethylenglykol, Isopropanol, Komplexbildner wie EDTA, NTA, MGDA, Phosphonate, Polymere wie Polyacrylate, Copolymere Maleinsäure-Acrylsäure, Alkalispender wie Hydroxide, Silicate, Carbonate, Parfümöle, Oxidationsmittel wie Perborate, Persäuren oder 20 Trichloroisocyanursäure, Na- oder K-Dichlorisocyanurate, Enzyme; siehe auch Milton J. Rosen, Manilal Dahanayake, Industrial Utilization of Surfactants, AOCS Press, 2000 und Nikolaus Schönfeldt, Grenzflächenaktive Ethylenoxidaddukte. Hier sind auch Formulierungen für die anderen genannten Anwendungen im Prinzip abgehandelt. Es kann sich um Haushaltsreiniger wie Allzweckreiniger, Geschirrspülmittel für manuelles wie automatisches Geschirrspülen, 25 Metallentfettung, Industrielle Applikationen wie Reinigungsmittel für die Nahrungsmittelindustrie Flaschenwäsche, etc. handeln. Es kann sich auch um Druckwalzen- und Druckplattenreinigungsmittel in der Druckindustrie handeln. Geeignete weitere Inhaltsstoffe sind dem Fachmann bekannt.

30

- Feuchthaltemittel, insbesondere für die Druckindustrie.

- Kosmetische, pharmazeutische und Pflanzenschutzformulierungen. Geeignete Pflanzenschutzformulierungen sind beispielsweise in der EP-A-0 050 228 beschrieben. Es können für Pflanzenschutzmittel übliche weitere Inhaltsstoffe vorliegen.
5
- Lacke, Beschichtungsmittel, Farben, Pigmentpräparationen sowie Klebstoffe in der Lack- und Folienindustrie.
- Lederentfettungsmittel.
10
- Formulierungen für die Textilindustrie wie Egalisierungsmittel oder Formulierungen zur Garnreinigung.
- Faserverarbeitung und Hilfsmittel für die Papier- und Zellstoffindustrie.
15
- Metallverarbeitung wie Metallveredelung und Galvanobereich.
- Lebensmittelindustrie.
- Wasserbehandlung und Trinkwassergewinnung.
20
- Fermentation.
- Mineralverarbeitung und Staubkontrolle.
25
- Bauhilfsmittel.
- Emulsionspolymerisation und Herstellung von Dispersionen.
- Kühl- und Schmiermittel.
30

Solche Formulierungen enthalten üblicherweise Inhaltsstoffe wie Tenside, Gerüst-, Duft- und Farbstoffe, Komplexbildner, Polymere und andere Inhaltsstoffe. Typische Formulierungen sind beispielsweise in WO 01/32820 beschrieben. Weitere für unterschiedliche Anwendungen geeignete Inhaltsstoffe sind in EP-A-0 620 270, WO 5 95/27034, EP-A-0 681 865, EP-A-0 616 026, EP-A-0 616 028, DE-A-42 37 178 und US 5,340,495 und in Schönfeldt, s.o., beispielhaft beschrieben.

Allgemein können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in allen Bereichen eingesetzt werden, in denen die Wirkung von grenzflächenaktiven Stoffen notwendig ist.

10

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend eine erfindungsgemäße Zusammensetzung oder eine Zusammensetzung hergestellt nach einem 15 erfindungsgemäßen Verfahren. Die Mittel enthalten dabei vorzugsweise 0,1 bis 20 Gew.-% der Zusammensetzungen.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zeichnen sich insbesondere durch einen geringen Restalkoholgehalt aus, so dass sie für eine Vielzahl von Anwendungsgebieten 20 vorteilhaft geeignet sind.

Patentansprüche

- 5 1. Zusammensetzung, mindestens enthaltend ein Alkoxylat der allgemeinen Formel I:



in der

- R ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 6 bis 19 C-Atomen ist,
- 10 - A Propylenoxy ist,
- B Ethylenoxy oder ein Gemisch aus Ethylenoxy und Propylenoxy ist,
- n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n \leq 5$ ist,
- m eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < m \leq 20$ ist,

- 15 wobei wenn R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ ist, n eine ganze oder gebrochene Zahl mit $0 < n < 1$ ist,

mit der Maßgabe, dass für R Isomerengemische eines Alkylrests der allgemeinen Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ aus

- 20 70 bis 99 Gew.-% eines Rests R1, in dem C_5H_{11} die Bedeutung n- C_5H_{11} hat und
1 bis 30 Gew.-% eines Rests R2, in dem C_5H_{11} die Bedeutung $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ und/oder $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2$ hat,

25 ausgenommen sind.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sich der Rest R von einem Guerbet-Alkohol ableitet.
- 30 3. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R ein Alkylrest der allgemeinen Formel $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2-$ ist.

4. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass B Ethylenoxy ist.
5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass m eine ganze oder gebrochen Zahl von 2 bis 14 ist.
6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt der Zusammensetzung an Zink größer als 0 und kleiner oder gleich 15 ppm ist oder der Gehalt an Cobalt größer als 0 und kleiner oder gleich 7 ppm ist oder der Gehalt an Zink größer als 0 und kleiner oder gleich 15 ppm und der Gehalt an Cobalt größer als 0 und kleiner oder gleich 7 ppm ist.
7. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 durch Umsetzung mindestens eines Alkohols ROH mit Propylenoxid und Ethylenoxid unter Alkoxylierungsbedingungen, wobei die Alkoxylierung in Gegenwart einer Doppelmetallcyanid-Verbindung als Katalysator erfolgt.
8. Verwendung von Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Emulgator, Schaumregulierer und als Netzmittel für harte Oberflächen.
9. Verwendung nach Anspruch 8 in Waschmitteln, Tensidformulierungen zur Reinigung harter Oberflächen, Feuchthaltemitteln, kosmetischen, pharmazeutischen und Pflanzenschutzformulierungen, Lacken, Beschichtungsmitteln, Klebstoffen, Lederentfettungsmitteln, Formulierungen für die Textilindustrie, Faserverarbeitung, Metallverarbeitung, Lebensmittelindustrie, Wasserbehandlung, Papierindustrie, Fermentation oder Mineralverarbeitung und in Emulsionspolymerisationen.
10. Wasch-, Reinigungs-, Netz-, Beschichtungs-, Klebe-, Lederentfettungs-, Feuchthalte- oder Textilbehandlungsmittel oder kosmetische, pharmazeutische oder Pflanzenschutzformulierung, enthaltend Zusammensetzungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C43/11 C11D1/722

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 94 11330 A (BEROL NOBEL AB ;DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26 May 1994 (1994-05-26) cited in the application page 1, line 32 -page 2, line 2 page 2, line 16 claims 1-3	1-10
X	WO 94 11331 A (BEROL NOBEL AB ;DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26 May 1994 (1994-05-26) cited in the application page 1, line 34 -page 2, line 4 page 2, line 22-27 claims 1-6	1-10
	--- -/--	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 July 2003

Date of mailing of the international search report

23/07/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goetz, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/04330

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>WO 02 50006 A (SHELL INT RESEARCH) 27 June 2002 (2002-06-27) page 26, line 18 -page 28, line 17 claim 4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/04330

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9411330	A	26-05-1994	SE 501132 C2	21-11-1994
			AT 153327 T	15-06-1997
			AT 153328 T	15-06-1997
			CA 2148706 A1	26-05-1994
			DE 69310925 D1	26-06-1997
			DE 69310925 T2	28-08-1997
			DE 69310926 D1	26-06-1997
			DE 69310926 T2	28-08-1997
			EP 0669906 A1	06-09-1995
			EP 0669907 A1	06-09-1995
			ES 2104333 T3	01-10-1997
			ES 2105602 T3	16-10-1997
			FI 952430 A	18-05-1995
			FI 952431 A	18-05-1995
			JP 8502992 T	02-04-1996
			JP 8502993 T	02-04-1996
			NO 951961 A	18-05-1995
			NO 951962 A	18-05-1995
			SE 9203478 A	20-05-1994
			WO 9411330 A1	26-05-1994
			US 5608118 A	04-03-1997
			US 5661121 A	26-08-1997
WO 9411331	A		SE 501132 C2	21-11-1994
			AT 153327 T	15-06-1997
			AT 153328 T	15-06-1997
			CA 2148706 A1	26-05-1994
			DE 69310925 D1	26-06-1997
			DE 69310925 T2	28-08-1997
			DE 69310926 D1	26-06-1997
			DE 69310926 T2	28-08-1997
			EP 0669906 A1	06-09-1995
			EP 0669907 A1	06-09-1995
			ES 2104333 T3	01-10-1997
			ES 2105602 T3	16-10-1997
			FI 952430 A	18-05-1995
			FI 952431 A	18-05-1995
			JP 8502992 T	02-04-1996
			JP 8502993 T	02-04-1996
			NO 951961 A	18-05-1995
			NO 951962 A	18-05-1995
			SE 9203478 A	20-05-1994
			WO 9411330 A1	26-05-1994
			US 5608118 A	04-03-1997
			US 5661121 A	26-08-1997
WO 0250006	A	27-06-2002	AU 3459702 A	01-07-2002
			WO 0250006 A2	27-06-2002
			US 2002151738 A1	17-10-2002

INTERNATIONAL RESEARCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04330

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C43/11 C11D1/722

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 94 11330 A (BEROL NOBEL AB ;DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26. Mai 1994 (1994-05-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 32 -Seite 2, Zeile 2 Seite 2, Zeile 16 Ansprüche 1-3</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-10
X	<p>WO 94 11331 A (BEROL NOBEL AB ;DAHLGREN LENNART (SE); BERGSTROEM KARIN (SE)) 26. Mai 1994 (1994-05-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 1, Zeile 34 -Seite 2, Zeile 4 Seite 2, Zeile 22-27 Ansprüche 1-6</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-10

X Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

X Siehe Anhang Patentfamilie

- ^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden**

- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderschaftlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

- * & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Juli 2003

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23/07/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HW Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goetz, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04330

C(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>WO 02 50006 A (SHELL INT RESEARCH) 27. Juni 2002 (2002-06-27) Seite 26, Zeile 18 -Seite 28, Zeile 17 Anspruch 4</p> <p>-----</p>	1-10

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/04330

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9411330 A	26-05-1994	SE 501132 C2	21-11-1994
		AT 153327 T	15-06-1997
		AT 153328 T	15-06-1997
		CA 2148706 A1	26-05-1994
		DE 69310925 D1	26-06-1997
		DE 69310925 T2	28-08-1997
		DE 69310926 D1	26-06-1997
		DE 69310926 T2	28-08-1997
		EP 0669906 A1	06-09-1995
		EP 0669907 A1	06-09-1995
		ES 2104333 T3	01-10-1997
		ES 2105602 T3	16-10-1997
		FI 952430 A	18-05-1995
		FI 952431 A	18-05-1995
		JP 8502992 T	02-04-1996
		JP 8502993 T	02-04-1996
		NO 951961 A	18-05-1995
		NO 951962 A	18-05-1995
		SE 9203478 A	20-05-1994
		WO 9411330 A1	26-05-1994
		US 5608118 A	04-03-1997
		US 5661121 A	26-08-1997
WO 9411331 A		SE 501132 C2	21-11-1994
		AT 153327 T	15-06-1997
		AT 153328 T	15-06-1997
		CA 2148706 A1	26-05-1994
		DE 69310925 D1	26-06-1997
		DE 69310925 T2	28-08-1997
		DE 69310926 D1	26-06-1997
		DE 69310926 T2	28-08-1997
		EP 0669906 A1	06-09-1995
		EP 0669907 A1	06-09-1995
		ES 2104333 T3	01-10-1997
		ES 2105602 T3	16-10-1997
		FI 952430 A	18-05-1995
		FI 952431 A	18-05-1995
		JP 8502992 T	02-04-1996
		JP 8502993 T	02-04-1996
		NO 951961 A	18-05-1995
		NO 951962 A	18-05-1995
		SE 9203478 A	20-05-1994
		WO 9411330 A1	26-05-1994
		US 5608118 A	04-03-1997
		US 5661121 A	26-08-1997
WO 0250006 A	27-06-2002	AU 3459702 A	01-07-2002
		WO 0250006 A2	27-06-2002
		US 2002151738 A1	17-10-2002